

95-116121/16 PCP PHOTOCATALYTIC PURIFICATION GMBH 93.06.17 93DE-4320070 (94.12.22) B01J 23/02, 21/02, 21/04, 21/06, 35/04, 37/02, 38/04, 38/00, 35/08, 23/38, 21/08, 21/18 Catalysts for photo-oxidn. of contaminants in gas or aq. phase - comprise special supported catalysts with a photoactive layer which can be regenerated by washing and thermal desorption C95-052950 Addnl. Data: OESTE F D, DIETRICH O	A97 D15 E37 J04 (J01) PCPP- 93.06.17 *DE 4320070-A1	A(10-G1B, 11-C7) D(4-A1P) E(11-Q1, 35) J(1-E2D, 4- E4) semiconductor prodn., irritants, war gases, metal carbonyls etc.
Photocatalysts (I) for the gas-phase or aq.-phase decompn. of organic and/or inorganic substances are claimed, which are resistant to acid, neutral and/or basic electrolytes, wet/dry cycling, UV in oxidising or reducing media, an acceleration of many times that due to gravity, low red heat, and/or temp. cycling.  Also claimed is a process for the use of (I) in the form of solid-bed or fluid-bed catalysts (see below).		<u>ADVANTAGE</u> Provides photocatalysts which are resistant to corrosion by the prods. of mineralisation and unaffected by the process involved in removing these prods. from the catalysts, and which enable the concn. and recovery of these prods. without producing contaminated effluent or off-gas.

pptn. of hydrolysable substances) onto OH gp.-contg. surfaces, followed by hydrolysis and calcination, or by photo-oxidative deposition of oxides and/or hydroxides of elements which form catalytically active oxides, pref. using carbonyl, organo-element, hydride and/or cyclopentadienyl cpds., onto surfaces which are photocatalytically active or activated by doping with active particles. Pref. coating (I) has a lower, inactive layer made by deposition and hydrolysis as above, followed by calcination (opt. together with the superimposed active layer), or by oxidative deposition of oxides/hydroxides of elements which do not form photocatalytically active oxides (pref. using organo-Si or organo-Al cpds. and/or hydrides), followed by calcination as above.  Pref. inactive layers comprise oxides of Al and/or Si. Active layer(s) opt. several) are produced from halides, oxyhalides and alkoxides which are volatile and/or soluble in organic solvents.  The upper layer(s) absorb(s) shorter-wavelength radiation than the lower layer(s), and the part which shows uniform absorption w.r.t. wavelength has a layer thickness of at least 500 nm.  The substrate for (I) is pre-roughened by etching, mechanical abrasion or high-temp. oxidn., and may have surface OH gps.; it may also be precoated with a primer contg. fillers based on inorganic fibres and/or layer minerals and/or glass flakes and/or beads and/or pyrogenic silica and/or active carbon fibres, with a binder based on	oxides of Si, Al, Ti and/or Zr and/or glass.  Active coating (I) contains noble metals and/or cpds. thereof, or electrolytes and/or halogen cpds. (at least on the surface) as promoters.  The latter types are continuously deposited from the gas phase as ammonia, SO <sub>2</sub> , hydrogen halide, nitrous gases or organohalogen cpds., or discontinuously as SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, organosulphur cpds., phosphorus hydride, organophosphorus cpds. or halogen-contg. P or S cpds.  Solid-bed catalysts are in the form of taut wires and/or wire spirals, knitted or woven wire fabric, fibres, mesh, open-pore foam or packed beds.  Fluid-bed catalysts consist of glass beads or particles of glass foam, carbon, active carbon, ceramic foam or plastic foam coated with (or contg.) (I), which is attached either directly or (esp. in the case of carbon-based supports) via an inactive layer of Al or Si oxide and/or sparingly soluble salts.  The active component can also be in the form of photocatalytically active particles, pref. flakes, fibres and/or beads coated with (I) which are dispersed in the supporting structure; where the particles are embedded, the supporting structure comprises active carbon, adsorber resin, zeolite, sorptive gel, polystyrene foam, ion
	DE 4320070-A+/1

95-116121/16	both removed for gas-phase catalytic decompn. In the presence of oxygen-contg. oxidising agents, (I) can be used to convert H to water, C to CO <sub>2</sub> , O to water, S to H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /sulphates, halogen to H.Hal/halides, N to HNO <sub>3</sub> /nitrates/nitrogen, P to H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /phosphates, metalloids to oxides/hydroxides, metals and heavy metals to oxide/hydroxides/salts.  Accelerated decompn. of aliphatics, CO, SO <sub>2</sub> , N oxides and ozone can be achieved in the presence of (in)organic chloro and bromo cpds. Pref., N oxides are d
exchange resin, carbon or expanded carbon.  At least two unagitated solid-bed catalysts are operated alternately, so that one bed is used for catalysis while the other is regenerated.  An agitated solid-bed catalyst can be operated in the form of a rotor, with the catalytic reaction and the regeneration process taking place simultaneously in different segments.  Solid-bed catalysts are fluidised with the air to be purified and/or by vibration, and regenerated discontinuously (with alternate operation of two systems as above) or continuously (rotor as above). Regeneration involves electrolyte washing, drying, centrifuging, filtration, thermal desorption and cooling.  The process is used to decompose unwanted contaminants in wash water by a sorptive and/or adhesive process followed by photocatalytic decompn. in the gas phase.  After water-washing, the contaminants desorbed from the catalyst by the driving gas are taken with the gas to photocatalytic gas phase treatment; the contaminated wash water is also stripped with the drying gas and similarly treated.  Contaminants from the gas phase and from the wash water are	<u>EXAMPLE</u> A hollow cylindrical support was made by stretching Ti wire spirals (wire dia. = 0.1 mm) between two circular sieve plates with central recesses, sep'd. by spacer rods. The support was tempered for 5 hrs. at 500°C in air, cooled, dipped in a 0.5% soln. of FeCl <sub>3</sub> in perchloroethylene for 10 mins., dried at 40°C and below 30% RH, and treated for 2 hrs. at 20°C with air at 70% RH contg. 5 g/m <sup>3</sup> ammonia; this treatment was repeated once after washing with water and drying at 50°C.  The treated support was then immersed for 10 mins. in a soln. of

| DE 4320070-A+/2



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 43 20 070 A 1**

(51) Int. Cl. 5:  
**B 01 J 23/02**

B 01 J 21/06  
B 01 J 21/02  
B 01 J 21/08  
B 01 J 21/04  
B 01 J 38/00  
B 01 J 38/04  
B 01 J 37/02  
B 01 J 35/04  
B 01 J 35/08  
B 01 J 23/38  
B 01 J 21/18

(71) Anmelder:  
PCP Photocatalytic Purification GmbH, 64839  
Münster, DE

(72) Erfinder:  
Oeste, Franz Dietrich, 35516 Münzenberg, DE;  
Dietrich, Olga, 64839 Münster, DE

(54) Regenerierbare elektrolyt- und/oder temperaturbeständige Photokatalysatoren, ihre Herstellung und Anwendung

(57) Photokatalysatoren zum Abbau organischer und anorganischer Stoffe in gasförmigen und wässrigen Phasen, die mindestens eines der Kriterien  

- Beständigkeit gegen saure und/oder neutrale und/oder alkalische Elektrolyte
- Beständigkeit gegen Naß-/Trockenwechselbeanspruchung
- Strahlungsbeständigkeit gegen UV-Strahlen in oxidierenden Medien
- Strahlungsbeständigkeit in reduzierenden Medien
- Beständigkeit gegen vielfache Erdbeschleunigung
- Dunkelrotglutbeständigkeit
- Temperaturwechselbeständigkeit

erfüllen und ihre Anwendung zur Gas- und Wasserreinigung.

DE 43 20 070 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 94 408 051/184

21/43

DE 43 20 070 A 1

## Beschreibung

Photoreaktionen an festen Oberflächen sind bekannt. Sie werden eingesetzt zum Beispiel zur Umwandlung der Photoenergie in chemisches Reaktionspotential wie bei der photolytischen Wasserspaltung und/oder Sauerstoff; oder zur photolytischen Stromerzeugung; aber auch dazu, um halbleitende Stoffe in einen aktiven Katalysator umzusetzen, der in der Lage ist, reduzierende oder oxidierende Reaktionen bei tiefen Temperaturen zu katalysieren, bei denen diese ohne den Photokatalysator nicht oder nur sehr langsam geschehen würden. Derartige Halbleiter werden eingesetzt, um unerwünschte Stoffe in wässrigen oder gasförmigen Medien abzubauen.

Für diese Phänomene an Photokatalysatoren ist nach der vorliegenden Erkenntnissen eine Voraussetzung, daß in der photokatalytischen Schicht durch die Wirkung von einem Photonen hervorgerufene Ladungstrennungszustände während einer bestimmten Zeitdauer entstehen, die aus einem positiven Elektronendefizit im Valenzelektronenband und einer negativen Ladung im Leitungselektronenband bestehen und deren Ladungsausgleich durch die Energiebarriere behindert wird, die durch die Differenz zwischen dem Energieniveau des Leitungsbandes und dem Energieniveau des Valenzbandes gebildet wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Photokatalysatoren, die für den speziellen Fall optimiert sind, daß der Katalysator dem Angriff durch saure, und/oder alkalische, und/oder salzhaltige Mineralisationsprodukte widersteht und auch der durch Wasser-, Laugen- oder Säurewäsche oder thermische Regeneration hervorgerufenen physischen und korrosiven Belastung widersteht.

Photokatalysatoren an sich sind bekannt. Sie werden eingesetzt ausschließlich für die Anwendung in der Gasphase oder ausschließlich in der wässrigen Phase. In der WO 91/09823 vom 11.07.1991 und in der WO 91/04094 vom 04.04.1991 werden Titandioxidfestbett- und -fluidbettphotokatalysatoren beschrieben, die für die Behandlung von gasförmigen Medien eingesetzt werden. Demgegenüber wird in der Zeitschrift Journal of the American Chemical Society aus dem Jahr 1992, Nr. 114, Seiten 5230 bis 5234 ein Verfahren beschrieben, um Schadstoffe in der Wasserphase abzubauen. Bei den verwendeten Katalysatoren handelt es sich meistens um Substanzen auf Titandioxidbasis, die als Partikeldispersion in wässriger Phase oder als Fluidpartikelbett in der Gasphase oder als partikelbeschichtete Oberfläche in denselben angewendet werden.

Bei den abgebauten Schadstoffen, deren Abbau in diesen Veröffentlichungen beschrieben werden, handelt es sich um einfache organische Verbindungen bzw. nur die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und ggf. Wasserstoff enthaltende Verbindungen. Die Abbaureaktionen beziehen sich darüber hinaus nur auf die Photokatalyse in der Gegenwart der Reaktionsmittel Sauerstoff und Wasser in der Luft oder im Wasser. Verbindungen, die nur die Elemente C, H oder O enthalten, ergeben unter diesen Bedingungen ausschließlich Kohlendioxid und Wasser, also Verbindungen, die gasförmig vom Katalysator freigesetzt werden oder in Gegenwart von Wasser keine starke Korrosivität entwickeln. Eine Anreicherung am Katalysator findet wegen ihrer leichten Verteilung in gasförmigen und wässrigen Medien nicht statt.

Das ist nicht der Fall z. B. beim oxidierenden Abbau von organischen Stoffen, die beispielsweise Elemente

wie S oder P enthalten und ist je nach Reaktionsbedingungen auch dann nicht gegeben, wenn die Elemente der Halogene oder Stickstoff in den abzubauenden Stoffen enthalten sind.

Während in der Wasserphase die Mineralisation dieser Stoffe am Photokatalysator relativ unproblematisch ist, weil sie mit dem Wasser wegen der guten Löslichkeit der Reaktionsprodukte fortgetragen werden, können sie bei der Photokatalyse am Katalysator haftenbleiben. Dabei kann es zu einer Anreicherung von Mineralisationsprodukten wie Schwefel-, Phosphor-, Halogenwasserstoff- oder Salpetersäure oder gegebenenfalls deren Salzen auf dem Katalysator kommen. Die Korrosivität dieser Säuren und Salze ist bekannt. Sie kann zu einer Zerstörung von Katalysator und Katalysatorträger führen. Abgesehen von der korrosiven Wirkung führen die Ablagerungen der Mineralisationsprodukte früher oder später zu einer Beeinträchtigung der Katalysatorfunktion, weil die abzubauenden Stoffe nicht mehr ungehindert an die Photokatalysatoroberfläche gelangen können und weil die Photonen nicht mehr ungehindert bis an die Katalysatoroberfläche gelangen können. Die bekannten Verfahren bieten keine Lösung für dieses Problem. Der so vergiftete Photokatalysator müßte verworfen werden.

Aber auch die Freisetzung von Mineralisationsprodukten in die Wasserphase ist problematisch. Sie kann zur Anreicherung von unerwünschten Salzen wie Halogeniden, Phosphaten oder Sulfaten in der Reinwasserphase führen.

Neben den genannten Mineralisationsprodukten aus organischen Verbindungen wie sie z. B. in Bioziden vorkommen, die als Kontaminanten von Gas- und Wasserphasen bekannt sind, gibt es eine Reihe von anorganischen Komponenten, deren photokatalytischer Abbau bislang nicht beschrieben worden ist, was möglicherweise auf die Probleme zurückzuführen ist, die die Kontamination des Photokatalysators mit Mineralisationsprodukten wie Säuren und Mineralen verursacht, wie sie z. B. auftreten bei der Oxidation von Rauchgasbestandteilen wie NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> von Abgasen aus der Kunststoff- und Halbleiterproduktion wie Silan, Arsin, flüchtigen Metallhalogeniden und -alkoxiden oder organischen Halogen-, Arsen- und Phosphorverbindungen aus der Lagerung, Anwendung oder Herstellung von Reiz- und Kampfgasen oder Metallcarbylenen.

Es besteht daher die Aufgabe, Photokatalysatoren zu entwickeln, die einerseits dem korrosiven Angriff von Mineralisationsprodukten widerstehen, die die Manipulationen zur physikalischen und/oder chemischen Entfernung der Mineralisationsprodukte vom Katalysator schadlos überstehen und die die Anreicherung und Zurückgewinnung der Mineralisationsprodukte zulassen, ohne Gewässer oder Luft damit zu kontaminiieren.

Unter Photokatalysator wird in diesem Sinne die Gesamtheit aus Träger und photokatalytisch aktiver Oberfläche verstanden.

Mit dem erfundengemäßen Photokatalysatoren, die sich sowohl für das Festbett- als auch für das Fluidbettverfahren eignen, konnte die beschriebene Aufgabe gelöst werden. Es versteht sich von selbst, daß die erfundengemäßen Photokatalysatoren auch für die herkömmlichen, weniger anspruchsvollen Anwendungen gleichermaßen geeignet sind. Wie beispielhaft gezeigt werden wird, sind sie aufgrund ihrer photokatalytischen Wirksamkeit, Form- und Strukturstabilität und gegebenfalls ihrer Dichte und Oberflächenhärté den herkömmlichen Photokatalysatoren überlegen.

Die erfindungsgemäßen Photokatalysatoren bestehen entweder aus einem

- unbewegten Festbettphotokatalysator, der durch Überstauen oder Beregnen oder Besprühen mit Waschmedium regeneriert werden kann und/oder durch thermische Desorption regeneriert werden kann;
- bewegten Festbettphotokatalysator, der durch Tauchen, Beregenen oder Besprühen mit Waschmedium und/oder durch thermische Desorption regeneriert werden kann
- fluidisierten Partikelphotokatalysator, der durch Überstauen, Beregenen oder Besprühen mit Waschmedium und/oder durch thermische Desorption regeneriert werden kann.

Die bevorzugte Photokatalysatoroberflächenstruktur hat einen ein- oder vorzugsweise mehrschichtigen Aufbau, der

- a) durch einfachen oder vorzugsweise mehrfachen Gasphasenauftrag von flüchtigen Metall- und/oder Halbmetallverbindungen, die zum Beispiel hydrolytisch zersetzt sind durch chemische Oberflächenreaktion auf vorzugsweise hydroxylgruppenhaltigen Oberflächen und/oder
- b) durch vorzugsweise einfachen oder mehrfachen Flüssigphasenauftrag von Metall und/oder Halbmetallverbindungen, die zum Beispiel hydrolytisch zersetzt sind und auf vorzugsweise hydroxylgruppenhaltige Oberflächen

gebildet wurde und der jeweils nach jeder Auftragsphase durch Hydrolyse der hydrolytisierbaren Funktionen der aufgetragenen Metall- und/oder Halbmetallfunktionen und Kalzination der abgeschiedenen Gelschichten erzeugt wurde. Die Kalzination kann auch nach dem Aufbau mehrerer Gelschichten in einem einzigen Kalzinationsschritt durchgeführt werden, vorzugsweise dann, wenn die Schichten nach dem Gasphasenauftragsverfahren erzeugt wurden oder wenn die Schichtdicke der Gelschichten nicht mehr als 50 µm beträgt.

Vorzugsweise nach dem letzten Gelschichtherstellungsschritt oder auch nach dem letzten Kalzinationsschritt können weitere Promotoren wie Edelmetallverbindungen und/oder Edelmetallkolloide aufgetragen werden, die ebenfalls einer Kalzination unterworfen werden können. Diese Promotoren können aber auch mit gutem Erfolg nach der Kalzination in gesonderten Schritten aufgetragen werden. Es ist auch möglich, diese Promotoren in einer rezepturverträglichen Form mit der — vorzugsweise — letzten Gelschicht — also vor der Kalzination aufzutragen.

Als Photokatalysatoren für den erfindungsgemäßen Zweck eignen sich die Oxide der Metalle, wobei die Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie von Aluminium und Silizium nur in der Form ihrer Mischoxide mit denen der übrigen Metalle aktive Photokatalysatoren ergeben können.

Bevorzugte Photokatalysatoren für die Photokatalysatoroberfläche sind Oxide und Mischoxide mit hoher Korrosionsbeständigkeit und Härte, die eine oder mehrere der Komponenten Titan, Zirkon, Niob, Tantal, Lanthanide, Actinide enthalten. Besonders bevorzugt hierbei ist die Komponente Titandioxid. Neben den genannten Metalloxiden sind für tiefer liegende photokatalytische Schichten weniger korrosionsbeständige photoka-

tatisch aktive Oxide geeignet. Vorzugsweise werden Oxide und Mischoxide der Metalle Eisen, Wismut, Zink, Molybdän, Wolfram, Zinn einzeln oder im Gemisch hier eingesetzt.

Als Photokatalysatorträger kommen in Frage korrosions- und im Bedarfsfall temperaturbeständige Werkstoffe wie

- c) Metalle und Metallegierungen, die beispielsweise Titan, Silber, Eisen, Niob, Tantal, Zinn, Hafnium oder Zirkonium, Molybdän, Wolfram oder Cer einzeln oder im Gemisch enthalten;
- d) Kohlenstoffe wie Aktivkohle oder Kohlenstoffasern;
- e) Keramische Werkstoffe wie Porzellan, Steingut oder Siliziumcarbid;
- f) Silikathaltige Gläser wie Quarzglas, emaillebeschichtete Werkstoffe, Glaskeramiken, Glasfasern, Mineralfasern;
- g) Oxide von Titan, Silizium, Zirkonium,
- f) Strahlungsbeständig ausgerüstete Kunststoffe für den Fall, daß keine extreme Temperaturbeständigkeit für die Regenerationsphase gefordert ist.

Wenn Kohlenstoffe als Photokatalysator in der Form verwendet werden, daß die photokatalytisch aktive Beschichtung auf ihrer Oberfläche abgeschieden werden soll, wird die Trägeroberfläche mit Hydroxylgruppen als Ankergruppen für die photokatalytische Gelschicht ausgerüstet. Die Hydroxylgruppendekoration der Oberfläche wird vorzugsweise durch Salpetersäure oder kalte Plasmen, die z. B. durch Elektronenbestrahlung, Plasmaentladung oder Mikrowellen erzeugt werden können, hervorgerufen.

Kohlenstoffe und Kunststoffe können aber auch auf andere Weise als Photokatalysatorträger fungieren, indem sie mit vorgefertigten Photokatalysatorpartikeln gefüllt werden, wie an anderer Stelle näher erläutert wird.

Vorteilhafte Katalysatorformen für die erfindungsgemäßen Photokatalysatoren lassen sich in zwei Gruppen einteilen.

#### i) Festbettkatalysatoren

1. gespannte Drähte
2. Drahtgestrickte als bevorzugte Photokatalysatorform
3. Drahtgewebe
4. Fasern
5. Drahtspiralen als bevorzugte Photokatalysatorform
6. Metallgitter
7. offenporige Schäume
8. Glasschaumpartikelschäumungen

#### j) Fluidbettkatalysatoren

1. Partikel
2. Sphärische Partikel als bevorzugte Photokatalysatorform
3. Glasbläschen als bevorzugte Photokatalysatorform
4. Glasschaumpartikel als bevorzugte Photokatalysatorform
5. geschlossenporige Kunststoffschaumpartikel

Die Träger unter i) 1 bis 3, 5 bis 8 werden vorzugsweise mechanisch und/oder chemisch aufgerautet, z. B. durch Strahlen, Ätzen, Vergasen und/oder Oxidieren,

bevor sie der photokatalytischen Beschichtung unterzogen werden, oder im Fall, daß die Träger mit Photokatalysatorpartikeln gefüllt sind, nachdem sie vorgefertigt worden sind.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Photokatalysatorfertigung besteht in der Beschichtung der Photokatalysatorträger vor dem Aufbringen der photokatalytisch aktiven Beschichtung mit einem füllstofffreien Primer auf vorzugsweise anorganischer Bindemittelbasis wie z.B. Silikat, Aluminat, Zirkonat, Titanat oder Gemischen davon. Als Füllstoffe des Primers eignen sich armierende oder oberflächenreiche Partikel wie gemahlene Glas-, Kohlenstoff-, Aktivkohle- oder Mineralfasern, Glimmer, Graphit, Tone, Flakeglas oder Glasbläschen, pyrogene Kieselsäure, pyrogene Titansäure, Ruß, gepulverte Aktivkohle einzeln oder im Gemisch. Vorzugsweise hat der Primer eine hohe Sorptionsfähigkeit. Bindemittel auf Silikatglasbasis sind ebenfalls möglich.

Besonders vorteilhaft hat sich der schichtweise Aufbau der photokatalytisch aktiven Beschichtung aus unterschiedlichen photokatalytisch aktiven Oxidschichten erwiesen. Dabei wurde überraschend gefunden, daß die optimale Ausnutzung unterschiedlicher Photonewellenlängen, also eine möglichst wirtschaftliche Lichtausnutzung dann gelingt, wenn die darüberliegende photokatalytische Schicht kürzere Wellenlängen absorbiert als die darunterliegende. Zuoberst sollte also eine photokatalytische Oxidschicht liegen, die jenseits des sichtbaren Wellenlängenbereichs im ultravioletten Photonenbereich absorbiert. Derartige Oxide für die oberste Schicht, die sich auch gleichzeitig durch ihre Korrosionsfestigkeit auszeichnen, sind beispielsweise

$\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{SnTiO}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ,  $\text{ZnTiO}_3$

Die darunterliegende Schicht aus ebenfalls photokatalytisch aktiven Oxiden oder Mischoxiden absorbiert Photonen im sichtbaren Photonenspektrum. Beispiele dafür sind

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ .

Bei hinreichender Transparenz der beiden photokatalytischen Schichten ist es sogar möglich, eine weitere 3. Schicht mit photokatalytischer Eigenschaft zuerst zu legen, die im roten bis grünen Photonenspektrum absorbiert. Der Aufbau der 3. zuerst liegenden photokatalytischen Schicht wird aber nicht empfohlen, weil die geringfügige Umsatzgraderhöhung der Lichtausbeute diesen weiteren Verfahrensschritt nicht rechtfertigt.

Die photokatalytische Beschichtung des Katalysatorträgers im Flüssigphasenauftragsverfahren geschieht vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es zum Beispiel von Hellmold und Usakov in dem Buch "Anorganische Korrosionsschutzschichten", Deutscher Verlag für Grundstoffchemie, Leipzig 1992, Seiten 280 bis 291 beschrieben wird. Als gelöste Beschichtungskomponenten werden metall- und halbmetallorganische und -anorganische hydrolysierbare Komponenten – vorzugsweise Alkoxide und/oder Halogenide als Einzelkomponenten oder im Gemisch in organischen verdampfbaren Lösungsmitteln angewendet. Die für die jeweilige photokatalytische Schicht notwendigen Metall- bzw. Halbmetallkomponenten werden als organische Lösung auf den Photokatalysatorträger aufgebracht, vorzugsweise im

Tauchverfahren. Die Schichtdicke wird vorzugsweise durch die Metall-/Halbmetallkonzentration und/oder die Viskosität der Lösung eingestellt. Darüber hinaus ist die Geschwindigkeit des Herausziehens des Photokatalysatorträgers aus dem Tauchbad für die Schichtdicke 5 bedeutungsvoll.

In wasser dampfhaltiger Atmosphäre – hinreichend ist die Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur – wird hydrolysiert gelassen. Vorzugsweise werden leicht 10 verdampfbare Lösungsmittel wie z.B. Toluol, MEK, p-Xylo eingesetzt, damit der überwiegende Teil der Hydrolyse – auch als Gelierung bezeichnet – nach dem Lösungsmittel-Verdunsten geschieht. Die Schritte Tauchen, Lösungsmittel Verdampfen, Gelieren können wiederholt werden, um eine bestimmte Schichtdicke zu erreichen. Wegen der Zwischenschaltung einer Gasphase 15 behandlung zur Hydrolyse wird dieses Flüssigphasenbeschichtungsverfahren hier als diskontinuierliches Flüssigphasenbeschichtungsverfahren bezeichnet.

20 Im Anschluß an die Gelierung wird die Beschichtung kalziniert. Als Endtemperatur der Kalzination reichen in der Regel  $500^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  aus. Speziell dann, wenn die Beschichtung Titan enthält, sollte die Kalzinationstemperatur  $650^\circ\text{C}$  nicht überschreiten, weil darüber die Gefahr besteht, daß die Anataskristallform in die photokatalytisch inaktiver Rutilkristallform übergeht. Wesentlich unterhalb von  $400^\circ\text{C}$  sollte die Kalzinationstemperatur nicht liegen, weil in diesem Temperaturbereich die Korrosionsbeständigkeit bzw. Löslichkeit der photokatalytischen Beschichtung unzureichend ist.

25 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, geringe Mengen Tensid, und/oder organischen Polyelektrolyt, wie er zur Flockung verwendet wird, und/oder Zelluloseether und/oder Polyvinylalkohol in Mengen von vorzugsweise 0,1%, bezogen auf die Lösungsansatzmenge zuzugeben, um eine Rissigkeit der photokatalytischen Beschichtung zu verhindern. In anderen Fällen ist die Rissigkeit der Beschichtung erwünscht, nämlich dann, wenn die sorptive Potenz des Primers oder des sorptionsaktiven Trägers ausgenutzt werden soll.

30 Die Methode der Beschichtung aus der Gasphase zur Herstellung der photokatalytischen Beschichtungen wird vorzugsweise mit den flüchtigen reaktionsfreudigen Halogeniden und/oder Oxyhalogeniden der metallischen und/oder halbmetallischen Beschichtungskomponenten vorgenommen, wie beispielsweise

35  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CeCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MoOCl}_4$ ,  $\text{WoCl}_4$

40 Weniger bevorzugt ist die Verwendung der geringer reaktionsfähigen Alkoxide. Die Halogenide werden auf der Trägeroberfläche durch Reaktion mit der Hydroxyl-Funktionendekoration fixiert. Durch anschließende Wasserdampfbehandlung wird der vollständige Ersatz der Halogenidfunktionen in der Beschichtung durch Sauerstofffunktionen herbeigeführt. Die derart mit Hydroxyl-Funktionen abgedeckte Schicht kann in einem erneuten Schritt wiederum mit Halogenid aus der Gasphase 45 zur Reaktion gebracht werden unter Abscheidung weiterer Halogenide. Die Schritte Halogenid-Behandlung/Hydrolyse lassen sich beliebig wiederholen, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die geringere Variationsbreite der einsetzbaren Verbindungen und das relativ umständliche Beschichtungsverfahren. Die nachfolgende Kalzination zur Dehydratisierung bzw. Kondensation geschieht wie bereits bei der Flüssigphasenbeschich-

tung beschrieben.

Die Gasphasenbeschichtungsmethode erlaubt weit aus dünnere Beschichtungen als die Flüssigphasenmethode bis hinab in den Nanometerbereich. Um vollständige Absorption zu erreichen, werden Schichtdicken von vorzugsweise über 500 nm bevorzugt. Um möglichst robuste mechanisch stabile und abriebresistente photokatalytisch aktive Schichten zu erzielen, sind zumindest für die obere Schicht Schichtdicken von 5 µm bis 20 µm bevorzugt. Eine Übertragung des Gasphasenbeschichtungsverfahrens für die Herstellung der photokatalytisch aktiven Schicht auf ein alternatives Flüssigphasenbeschichtungsverfahren, das kontinuierlich in der Flüssigphase arbeitet, gelingt ohne weiteres, wenn die Halogenidbehandlung, die mit einer organischen Lösung durchgeführt wird, nicht wie bei der diskontinuierlichen Flüssigphasenbehandlung durch jeweils eine Hydrolyse an der Luft unterbrochen wird, sondern jeweils durch Hydrolyse mit in der organischen Lösung enthaltenem homogen gelösten Wasser vorgenommen wird. Dieses Flüssigphasenbehandlungsverfahren wird hier als kontinuierliches Flüssigphasenbeschichtungsverfahren bezeichnet.

Partikel werden bevorzugt nach dem Gasphasenbeschichtungsverfahren oder nach dem kontinuierlichen Flüssigphasenbeschichtungsverfahren mit photokatalytisch aktiven Schichten versehen, indem sie im Fluidbett behandelt werden. Große Partikel von über 1 mm Durchmesser werden vorzugsweise im kontinuierlichen Flüssigphasenbeschichtungsverfahren mit photokatalytischen Beschichtungen versehen.

Katalysatorfestbetten können nach allen der genannten Verfahren, bevorzugt jedoch im kontinuierlichen Flüssigphasenbeschichtungsverfahren beschichtet werden.

In dem Fall, daß nur eine einfache photokatalytisch aktive Beschichtung aufgebracht werden soll, kann eine grobe Partikelschüttung im Festbett auch durch einfaches Besprühen oder Übergießen beschichtet werden. Das kann aber vorteilhaft ebenso in einem Mischer geschehen. Dieses Verfahren eignet sich bevorzugt bei feinen Partikeln. Wegen der relativen Inhomogenität dieser Beschichtungen sind diese Verfahren jedoch bei multiplem Schichtaufbau nicht empfohlen.

Nach einer neuen erfundsgemäßen Beschichtungsmethode, die als photokatalytisch induziertes Beschichtungsverfahren bezeichnet werden kann, werden lösliche oder verdampfbare oxidierbare Precursor für die gewünschte photokatalytische Beschichtung auf eine bereits photokatalytisch aktive Oberfläche aus der gelösten oder gasförmigen Phase auf den Photokatalysatorträger appliziert, indem sie durch photokatalytische Reaktion als Oxid/Hydroxid auf dem Photokatalysatorträger niedergeschlagen werden. Falls der Photokatalysatorträger noch inaktiv ist, kann der Träger zuvor mit feinen photokatalytischen Partikeln dotiert werden. Diese Partikel, z. B. Titandioxid, bewirken auch dann die Photokatalysatorprecursor-Trägerbeschichtung, wenn der Träger photokatalytisch inaktiv ist. Nach photokatalytischer Oxid-/Hydroxidabscheidung erfolgt Kalzination bei Temperaturen zwischen 400°C und 600°C. Nach dieser Methode können auch Schichten nicht photokatalytisch wirkenden Materials erzeugt werden, wie z. B. Aluminiumoxid- oder Siliziumdioxidschichten.

Der besondere Vorteil dieses Verfahrens besteht in der Erweiterung der einsetzbaren Precursorvielfalt auf z. B. nicht oder nur schwer hydrolysierbare Verbindungen wie Carbonyle, Metallocene, Acetylacetonate. Mit

der Methode lassen sich sowohl Photokatalysatorfestbettträger als auch Partikel beschichten. Es kann im einen oder anderen Fall vorteilhaft sein, das photokatalytisch induzierte Beschichtungsverfahren mit den genannten anderen Methoden zur Herstellung photokatalytisch aktiver Beschichtungen zu kombinieren.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der erfundsgemäßen photokatalytisch aktiven Schichten aus der Gasphase besteht in der thermischen Zersetzung labiler Gasbestandteile wie Metallocene oder Carbonyle in der Gegenwart von Sauerstoff.

Die erfundsgemäßen mehrschichtigen Photokatalysatorbeschichtungen können vorteilhaft je nach Anwendungszweck mit einem oder mehreren Cokatalysatoren wie z. B. Edelmetallen, Halogenidsalzen, Aktivkohlenstoff, Mineralsäuren oder hygroskopischen Elektrolyten kombiniert werden, die im Fall der Edelmetalle in und/oder auf die Beschichtung und bei den übrigen Cokatalysatoren vorteilhaft auf die Beschichtung appliziert werden können.

Es hat sich als besonders vorteilhaft für die Lebensdauer des Photokatalysators herausgestellt, wenn oxidationsempfindliche Adsorbentien, Kohlenstoff oder Kunststoff als Träger der Photokatalysatoren oder als Cokatalysatoren zum Einsatz kommen, daß diese durch photokatalytisch inaktive Beschichtungen vor dem Kontakt mit dem Photokatalysator geschützt werden. Derart inaktive Beschichtungen bestehen bezüglich ihrer Bindemittelkomponente z. B. aus Gelen, die aus der Hydrolyse von Kiesel säureestern, Aluminiumalkoholaten, Siliziumtetrahalogenid oder Aluminiumtrihalogenid einzeln oder im Gemisch hervorgehen. Auch hierbei ist die vorherige Ausstattung der Kunststoffe oder der Kohlenstoffe nach der genannten Methode mit Hydroxylgruppen an der Oberfläche vorteilhaft für die Verankerung der Beschichtung. Auch diese Beschichtungen gehen vorzugsweise aus organischen flüssigen oder gasförmigen Phasen hervor.

Durch Oxidation der Photokatalysator-Trägermetalle, können ebenfalls aktive photokatalytisch wirksame einschichtige Schichten aufgrund werden. Vorzugsweise werden reine Metalle eingesetzt, die zur Schichterzeugung vorzugsweise zwischen 400°C und 600°C geglüht werden in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Durch die Behandlungsdauer- und -temperatur kann die Dicke der Oxidschicht kontrolliert werden. Die entstandene photokatalytisch aktive Schicht kann nach dem beschriebenen Verfahren durch weitere, photokatalytisch aktive Schichten ergänzt werden oder durch Auftragen von Cokatalysatoren modifiziert werden.

Eine besonders vorteilhafte Verbindung zwischen photokatalytisch aktiver Komponente und Träger kann erfundsgemäß dadurch erhalten werden, wenn partikelförmige Photokatalysatoren einfacher Art oder solche durch Partikelbeschichtung nach dem erfundsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind, in eine schmelzflüssige oder pastöse oder zumindest noch eine ungeformte Trägersubstanz eingearbeitet werden und aus dieser schließlich die zum Photokatalysatorfestbett oder Photokatalysatorfluidbettpartikel geformten Kompositsubstanz durch physikalische und/oder chemische Reaktion hergestellt wird. Durch Erosion der Oberfläche der geformten Kompositpartikel durch Vergasung oder Ätzen kann die Oberfläche der eingearbeiteten Photokatalysatorpartikel dann teilweise freigelegt werden. Diese Art der Photokatalysatoren hat besondere Vorteile, weil

k) Cokatalysatoren und Adsorbentien wie Aktivkohle neben der photokatalytisch aktiven Substanz in ihrer Funktion nicht durch Beschichtungen blockiert werden;

l) Kunststoffe als Photokatalysatorträger Verwendung finden, weil die Trägerstoffe nicht die thermische Belastung aushalten müssen, die bei der Ginkelation auftritt;

m) photokatalysatorpartikelhaltige Träger sich unter abrasiven Bedingungen wie z. B. Fluidbetten eignen, weil sie auch nach stärkerer Abrasion durch Freilegung neuer photokatalytischer Partikel photokatalytisch aktiv bleiben;

n) Leichtstoffe eingesetzt werden können wie z. B. EPS, die als Leichtpartikel in Photokatalysatorfluidbetten besonders vorteilhaft eingesetzt werden können.

Photokatalysatoren, die in Partikelform in die Trägerstoffe eingearbeitet werden können, werden vorteilhaft als gemahlene Fasern, Blättchen, Bläschen eingesetzt. Die Photokatalysatorschichten können dazu vorteilhaft auf Glimmer, Glas- oder Mineralfasern, Kohlefasern, Glasbläschen oder Flakeglas aufgetragen werden, bevor sie in den Photokatalysatorträger-Precursor eingearbeitet werden. Vorzugsweise werden die Träger mit bis zu 65% mit Photokatalysatorpartikeln gefüllt. Es können anstelle der erfindungsgemäß hergestellten photokatalytisch aktiven Partikel auch einfache käufliche photokatalytisch aktive Partikel wie gefülltes und kalziniertes Titandioxid, Anataspulver und ähnliches Material in die Träger eingearbeitet werden. Die Dotierung der photokatalytischen Komponenten mit Edelmetallen kann vor Einarbeitung der photokatalytischen Partikel in den Trägerprecursor geschehen. Sie ist aber auch möglich nach der Herstellung der photokatalysatorhaltigen Träger nach Freilegung der Photokatalysatorpartikel durch Erosion der Trägeroberfläche. Andere Cokatalysatoren wie Elektrolyte, Halogenidsalze, hydroskopische Elektrolyte werden vorzugsweise nach Freilegung der Photokatalysatorpartikel aufgetragen. Eine besondere Bedeutung kommt auch hier bei der Verwendung oxidationsempfindlicher Trägerstoffe der photokatalytisch aktiven Partikel dem Schutz des Trägerstoffs vor Oxidation an der Oberfläche der Photokatalysatorpartikel zu. Deshalb müssen die Photokatalysatorpartikel mit einer Schutzschicht überzogen werden, bevor sie in die Photokatalysatorträgersubstanz eingearbeitet werden. Neben Kieselgel Aluminogel oder Gemischen davon, die sich weniger leicht ablösen lassen, kann auch die Beschichtung mit temperaturbeständigen löslichen Salzen angewendet werden, um die Freilegung der oberflächlichen Photokatalysatorpartikel im Erosionsschritt möglichst einfach zu gestalten. Schwerlösliche Salze wie Alkalisilikat, Borate, Calciumcarbonat sind bevorzugt. Nach Erosion des Photokatalysatorträgers kann dann diese Schutzschicht selektiv ohne Schaden für die photokatalytische Aktivität der in den Träger eingebetteten Partikel mit wäßrigem Lösungsmittel entfernt werden.

In Trägerstoffe eingearbeitete photokatalytisch aktive Partikel können z. B. in der Form von Kunststoffborsten, expandierten Polystyrolsphären, Schaumglas, Keramikschaum oder Aktivkohleformlingen als Photokatalysatoren angewendet werden.

Eine besondere Bedeutung kommt den Strahlenquellen im Photokatalysatorfest- oder -fluidbett zu. Diese sollen das Bett gleichmäßig bestrahlen, die Regenera-

tion des Bettess nicht behindern und gegen die Wirkung von Salzen, Säuren und sonstigen Mineralisationsprodukten geschützt sein.

Diese werden daher vorzugsweise durch Quarzglasrohre oder Quarzglasplatten vor direktem Kontakt mit Waschflüssigkeit oder Katalysatorpartikeln geschützt.

Die erwähnte Regenerationsphase des Photokatalysators besteht vorzugsweise aus einer Elektrolyt-Wäsche und einer daran anschließenden Trocknung. Die Wäsche geschieht vorzugsweise durch Berieseln oder Überfluten des Photokatalysators mit wäßriger Waschlösung. Bei Photokatalysatorbetten reicht es auch aus, nach der Wäsche durch Hindurchleiten von vorzugsweise erwarmtem Gas den Katalysator zu trocknen. Bei Photokatalysatorfluidbetten mit feinteiligen Partikeln werden vorzugsweise die bekannten Techniken der partikelschonenden Schlammtröcknung die z. B. Dekantier- und/oder Filtrationsschritte beinhaltet Verfahren, die als Endprodukte der Schlammtröcknung Teilchenagglomerate liefern, sind allerdings unerwünscht.

Bei Photokatalysatorfluidbetten mit groben Partikeln mit Partikeldurchmessern von vorzugsweise größer 1 mm, wie z. B. Kunststoffgebundenen oder kohlenstoff- oder glasgebundenen Lichtstoffphotokatalysatoren, bei denen vorzugsweise Partikelgrößen bis zu 10 mm vorkommen können, und Dichten von vorzugsweise kleiner 0,5 g/cm<sup>3</sup>, genügt zur Trocknung die Fluidisierung im Trockengasstrom gegebenenfalls unter Zuhilfenahme der Partikelfluidisierung durch Vibration. Die Beheizung des Photokatalysatorbettes ist eine weitere Möglichkeit der Trocknung. Das kann z. B. geschehen durch indirekte Beheizung z. B. mit Dampf oder Wärmeträgeröl oder elektrische Einrichtungen, Widerstands- oder Induktionsbeheizung oder direkte Heizmethoden wie z. B. Mikrowellenbeheizung.

In einigen Fällen kann es angezeigt sein, z. B. wenn leicht verdampfbare Mineralisationsprodukte auf dem Photokatalysatorbett angereichert sind, wie z. B. Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, Ammonsalze, Schwefel, Schwefelsäure, ganz auf die Wasserwäsche als Photokatalysatorbett-Regenerationsmittel zu verzichten und zur Regeneration das Photokatalysatorbett soweit zu erwärmen, bis die Kontaminanten mit der Gasphase ausgetragen werden können. Vorzugsweise werden Desorptionstemperaturen von 200°C bis 600°C angewendet.

Diese Methode hat den Vorteil, daß ggf. zu reinigende wäßrige Phasen nicht durch die Mineralisationsprodukte kontaminiert werden. Das kann auch dadurch erreicht werden, daß der Photokatalysator vor dem Betreten mit dem zu reinigenden Wasser durch einen separaten Waschwasserstrom gereinigt wird.

Die Photokatalysatorbettregeneration kann kontinuierlich und diskontinuierlich geschehen.

Die diskontinuierliche Photokatalysatorfestbettregeneration wird dabei vorzugsweise an einem fest in einem Behälter angeordneten Photokatalysatorfestbett vorgenommen. Dabei wird vorzugsweise mit mehreren Photokatalysatorfestbetten gearbeitet, damit während der Regenerationsphase die Reinigungsoperation in einem anderen noch hinreichend wirksamen Photokatalysatorfestbett vorgenommen werden kann. An einem Festbett geschehen somit die Schritte der photokatalytischen Aktion und der Photokatalysatorregeneration zeitlich nacheinander bei der Betrachtung eines Photokatalysatorfestbettes. Die kontinuierliche Photokatalysatorfestbettregeneration wird vorzugsweise an einem kontinuierlich durch einen oder mehrere Regenera-

tionssegmente hindurchbewegten vorzugsweise rotierenden Photokatalysatorfestbett vorgenommen. Bei diesem Verfahren geschehen die Schritte Photokatalyse und Photokatalysatorregeneration gleichzeitig.

Die Photokatalysatorfluidbettregeneration kann ebenfalls diskontinuierlich geschehen mit zeitlicher Abfolge der Schritte Photokatalyse und Photokatalysatorregeneration. Die kontinuierliche Photokatalysatorfluidbettregeneration wird vorzugsweise derart durchgeführt, daß aus dem Photokatalysatorfluidbett kontinuierlich ein kleinerer Teil ausgeschleust wird zur Regeneration. Der regenerierte Photokatalysator wird kontinuierlich dem Photokatalysatorfluidbett wieder zugeführt. Auch hier geschieht der Schritt Photokatalyse und der Schritt Photokatalysatorregeneration gleichzeitig.

Das erfundungsgemäße Verfahren läßt sich sehr vorteilhaft zur Wasserreinigung einsetzen, indem als Waschwasser ein kontaminiertes Abwasser eingesetzt wird. Dabei nimmt der Photokatalysator in der Waschwasserkontaktphase sorptiv und/oder adhäsig die im Waschwasser vorhandenen Schadstoffe auf, die dann in der Gasphase photokatalytisch abgebaut werden. In dem Fall, daß das Abwasser flüchtige Kontamination enthält, wird der Trockenluftstrom vorzugsweise dem zur photokatalytischen Regeneration des Photokatalysators eingesetzten Gasstrom zugesetzt oder als solcher verwendet.

In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens zur Wasserreinigung kann der Trockenluftstrom oder ein separater Luft- oder Gasstrom zum Strippen von in dem zu reinigenden Wasser vorhandenen flüchtigen Kontaminanten verwendet werden. Die erhaltene, die Kontaminanten enthaltende Gasphase kann in ihrem vollen Umfang oder teilweise ggf. nach Verwendung als Trockenluft am Photokatalysator abgereinigt werden und ggf. im Kreislauf geführt werden.

Für die Entfernung von Kontaminanten aus wäßrigen Lösungen kann das Photokatalysatorfluidbettverfahren eingesetzt werden als auch das Photokatalysatorfestbettverfahren.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der Gasstrom zur photokatalytischen Regeneration des Photokatalysators von anhaftenden bzw. sorbierten Kontaminanten aus der Waschwasserphase ebenfalls Kontaminanten enthalten darf, die zusätzlich am Photokatalysator zerstört werden, ohne daß es für den Prozeß bzw. den Photokatalysator von Nachteil sein müßte.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, z. B. dann, wenn die Wärmeenergie, die durch die Wirkung der Trocknungsluft erwärmt und/oder der thermischen Energie, entsprechend der Photoquellenenergieabgabe in der Luft aus dem erfundungsgemäßen Verfahren enthalten ist, sinnvoll wieder zu verwenden. Deshalb kann es vorteilhaft sein, die erwärmte Reinluft oder ein sonstiges so erhaltenes Reingas im Kreislaufverfahren immer wieder zu verwenden. So kann z. B. das Reingas als Stripgas zur Waschwasserreinigung im Kreislauf über den Photokatalysator geführt werden, wobei allerdings das Reaktionsmittel, z. B. in diesem Fall der zur Oxidation der Kontaminanten verbrauchte Sauerstoff von Zeit zu Zeit zu ersetzen ist.

Als erfundungsgemäße Verfahrensvariante zur Photokatalysatorregeneration soll noch die diskontinuierliche Wäsche im Zentrifugalfeld erwähnt werden, die den Vorteil hat, daß der Trocknungsschritt zum Wegfall kommen kann oder zumindest verkürzt werden kann. In einer entsprechenden vorteilhaften Ausführungsform kann dabei das Waschwasser von der Achse her auf das

rotierende den Photokatalysator enthaltende Bett gesprührt werden. In einer Abwandlung dieser als Zentrifugawäsche bezeichneten Photokatalysatorregeneration kann die Zentrifugalwirkung auch auf das Abschleudern des aus der Wäsche noch am Photokatalysatorbett anhaftenden Waschmediums beschränkt werden.

Wegen ihrer chemischen Resistenz gegen Mineralsäuren- und sonstigen Elektrolyttangriff eignen sich die erfundungsgemäßen Photokatalysatoren besonders für die Anwendung des photokatalytischen Verfahrens, in dem Elektrolyte und/oder Halogenverbindungen als Promotoren zum Einsatz gebracht werden. So wurde festgestellt, daß geringe Elektrolytmengen die photokatalytischen Umsetzungen generell erhöhen können, speziell dann, wenn der Wassergehalt im Rohgas gering ist oder fehlt, und daß ionogen oder kovalent gebundenes Halogen in Halogenverbindungen den Abbau einer Reihe von Stoffen wie O<sub>3</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, Aliphaten am Photokatalysator erheblich beschleunigt.

Ahnliches gilt für die Verwendung von aggressiven Reaktionsmitteln in dem erfundungsgemäßen Verfahren wie z. B. Ozon, Wasserstoffperoxid, Persäuren, elementare Halogene, Schwefelwasserstoff, gegen die die erfundungsgemäßen Photokatalysatoren ebenfalls beständig sind.

Die Promotorwirkung der Halogene auf den Schadstoffabbau am Photokatalysator, speziell dann, wenn organische Halogenverbindungen als Promotor verwendet werden kann, zusätzlich durch die Anwesenheit von aktivem Kohlenstoff am Photokatalysator verstärkt werden. Darüber hinaus wirkt sich aktiver Kohlenstoff auch auf den vollständigen oxidierenden Abbau von organischen Halogenverbindungen zu Halogenwasserstoff und/oder dessen Salzen beschleunigend aus, wobei speziell die Bildung von Phosgen und elementaren Halogenen verhindert wird.

Unter Anwendung von Sauerstoff als Reaktionsmittel in der Gegenwart von Wasser lassen sich die folgenden organisch oder anorganisch gebundenen Elemente in die jeweils genannten Mineralisationsprodukte umwandeln:

- Wasserstoff zu Wasser
- Kohlenstoff zu Kohlendioxid
- Sauerstoff zu Wasser
- Schwefel zu Schwefelsäure/Sulfat<sup>1)</sup>
- Halogen zu Halogenwasserstoff/Halogenid<sup>1)</sup>
- Stickstoff zu Salpetersäure/Nitrat/Stickstoff<sup>1)</sup>
- Phosphor zu Phosphorsäure/Phosphat<sup>1)</sup>
- Halbmetall zu Halbmetalloxid/-hydroxid<sup>2)</sup>
- Metall zu Metalloxid/-hydroxid/Metallsalz<sup>2)</sup>
- Schwermetall zu Schwermetalloxid/-hydroxid/Schwermetallsalz<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>) Regeneration durch Wäsche und/oder thermische Desorption

<sup>2)</sup>) Regeneration durch Wäsche

Mit den beschriebenen Photokatalysatoren lassen sich jedoch auch Abbaureaktionen unter Einwirkung von Reduktionsmitteln durchführen wie z. B. die Reduktion von nitrosen Gasen oder Salpetersäure bzw. Nitrat mit Ammoniak, Wasserstoff und/oder Kohlenwasserstoff oder sonstigen reduzierenden Stoffen zu Stickstoff. Weiterhin gelingt unter anaeroben Bedingungen der Abbau von Schwefelhexafluorid, Fluorkohlenwasserstoffverbindungen, wie sie z. B. unter den Handelsnamen Halone®, Freone® oder Frigene® bekannt sind so-

wie ähnliche abbauresistente Halogenverbindungen unter der Einwirkung von Reduktionsmitteln wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und ähnlichen Reduktionsmitteln, die zweiwertigen Schwefel enthalten. Die Umsetzungen mit den Schwefelverbindungen als Reduktionsmittel gelingen besonders gut an den erfundungsgemäßen Photokatalysatoren, wenn diese eines oder mehrere Elemente aus den Reihen der Lanthaniden, Actiniden sowie Yttrium oder Scandium enthalten. Die gleichzeitige Anwesenheit von Ammoniak oder ammoniakabspaltenden Stoffen wie Harnstoff oder Hydrazin wirkt sich bei diesen Umsetzungen ebenfalls vorteilhaft aus. Ammoniak oder ammoniakabspaltende Stoffe wirken sich darüber hinaus auch auf die Mineralisation saure Mineralisationsprodukte bildender Stoffe auf dem Photokatalysator positiv aus.

In den nachfolgenden Beispielen werden die Vorteile der erfundungsgemäßen Photokatalysatoren gezeigt und darüber hinaus einige Anwendungsmöglichkeiten aufgeführt, die sich sowohl auf den oxidierenden als auch reduzierenden Abbau unerwünschter Stoffe aus gasförmigen und flüssigen Phasen beziehen. Von diesen unerwünschten Stoffen werden organische und anorganische Stoffe oder Gemische beider behandelt.

#### Beispiel 1

Zwischen zwei mit zentralen kreisförmigen Ausnehmungen versehenen kreisförmigen Siebplatten, deren Abstand voneinander durch 6 Gewindestäbe parallel fixiert ist, werden zu Spiralen geformte Drähte von 0,1 mm Drahtdurchmesser aus Titan gespannt. Der Siebplattendurchmesser beträgt ca. 150 mm und der Durchmesser der kreisförmigen Ausnehmungen 50 mm. Dadurch entsteht ein Photokatalysatorfestbettträger von Hohlzylindergestalt und einer Zylinderlänge von 500 mm. Der derart vorbereitete Photokatalysatorfestbettträger wird zunächst 5 h bei 500°C an der Luft temperiert und danach unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre langsam abgekühlt. Danach wird der Festbettträger in eine 0,5%ige Lösung von Eisen(II)chlorid in Perchloretylen eingetaucht und nach 10 min Einwirkungsdauer langsam aus der Lösung herausgezogen, bei 40°C und <30% relativer Luftfeuchtigkeit abtrocknen lassen und anschließend bei 20°C und feuchter Luft mit mehr als 70% Luftfeuchte sowie einem Ammoniakgehalt von ca. 5 g/m³ 2 h lang behandelt. Danach wird mit Wasser chloridfrei gespült, bei 50°C getrocknet und der Vorgang noch einmal wiederholt. Der derart behandelte Photokatalysatorträger wird danach eingetaucht in eine Lösung, enthaltend 5 Teile Butylpolytitanat und 15 Teile Wismutriisopropylat in 800 Teilen n-Butanol. Der Photokatalysatorträger wird 10 min in der Lösung belassen, danach langsam herausgezogen und anschließend in Luft von <30% relativer Luftfeuchtigkeit 20 min lang getrocknet und danach in Luft von 20°C und ca. 75% rel. Luftfeuchtigkeit 1 Tag lang belassen. Auch dieser Vorgang wird wiederholt. Danach wird der Photokatalysatorträger 2 h lang auf eine Temperatur von 450°C erwärmt. Schließlich wird der so behandelte Photokatalysatorträger in eine Lösung, enthaltend 20 Teile Butylpolytitanat in 800 ml iso-Propanol eingetaucht. Nach 20 min Tauchzeit wird langsam herausgezogen zunächst 2 h bei 40°C in Luft mit <30% relativer Feuchte getrocknet und danach in Luft von 20°C und ca. 75% rel. Luftfeuchtigkeit 1 Tag lang belassen. Der Vorgang wird wiederholt und danach wird der Photokatalysatorträger in eine 5%ige Palladiumacetatlösung getaucht, 5 min

darin belassen und an der Luft trocknen lassen. Danach wird der Photokatalysatorträger mit einer Aufheizrate von 5°C/min an der Luft auf 600°C erwärmt und bei dieser Temperatur 1 h belassen. Danach wird abgekühlt.

5 Das Photokatalysatorbett ist fertiggestellt.

Das derart fertiggestellte Photokatalysatorfestbett wird in ein innen mit einer Hochglanzverchromung versehenes zylindrisches Blechgefäß von 150 mm Innendurchmesser dicht eingepaßt. In die innere Ausnehmung 10 wird ein Quarzrohr mit 50 mm Außendurchmesser so eingeführt, daß es oben und unten durch Ausnehmungen am Boden und Deckel des Gefäßes herausragt. Das Gefäß enthält am Boden eines Gaseinlaßstutzen für das Rohgas und am Deckel einen Gasauslaßstutzen für das 15 Reingas. In das Innere des Quarzglasrohrs wird zentrisch ein zylindrischer 200-Watt-Niederdruck-UV-Strahler eingeführt. Durchden Gaseinlaßstutzen wird Luft von 20°C mit 70% relativem Feuchtigkeitsgehalt eingeblasen, die 5 mg/m³ 1-Butanthon, 2 mg/m³ Butter- 20 säure, 2 mg/m³ 1-Butylamin, 50 mg/m³ Schwefelkohlenstoff und 100 mg/m³ Schwefelwasserstoff sowie 80 mg/m³ Ammoniak enthält. Die Luft wird in einer Menge eingeleitet, daß sie ungefähr 5 sek Aufenthaltszeit am Photokatalysatorfestbett hat. Das Rohluftgemisch hat 25 einen penetranten, nahezu unerträglichen Geruch. Die Reinluft dagegen hat nur noch einen schwachen Geruch. Nach einer Laufzeit von 5 h nimmt der Reinluftgeruch zu. Zu diesem Zeitpunkt wird der Versuch unterbrochen, und das Photokatalysatorfestbett 10 min lang mit 30 Wasser geflutet. Danach wird das Wasser abgelassen und mit 150°C heißer Luft trockengeblasen. Danach wird der Versuch fortgeführt. Es werden die anfänglichen Reinigungsgrade erzielt. Auch nach mehreren Photooxidations-/Waschzyklen bleiben die Verhältnisse 35 konstant. Optisch wird an dem Photokatalysator keine Veränderung festgestellt.

#### Vergleichsbeispiel 2

40 Entsprechend der Methode, die in der WO 91/09823 vom 11. Juli 1991, Seite 40 angegeben ist, wird 50 g Titandioxid-Pulver der Spezifikation P 25 von der Firma Degussa in 1 l Wasser aufgeschäumt und in diese Aufschäumung ein entsprechend Beispiel 1 hergestelltes unbeschichtetes Photokatalysatorfestbettträgergestell 45 eingetaucht. Anschließend wird das im Tauchverfahren mit der TiO<sub>2</sub>-Suspension beschichtete Photokatalysatorfestbettträgergestell luftgetrocknet und anschließend 12 h lang auf 125°C erwärmt. Danach wird kontaminierte Luft entsprechend Beispiel 1 über den in das in 50 Beispiel 1 beschriebene Gehäuse mit dem Photokatalysatorfestbett geleitet. Die Reinluft hat von Beginn an einen wesentlich intensiveren Geruch als in Beispiel 1. Dieser wird bereits nach einer Laufzeit des Versuchs 55 von 2 h wesentlich intensiver. Danach wird der Versuch unterbrochen und das Photokatalysatorfestbett gewaschen wie im Beispiel 1 beschrieben. Dabei löst sich der größte Teil der Titanoxidpartikel vom Photokatalysatorfestbett ab. Der Versuch wird danach abgebrochen. 60 Damit hat der Versuch gezeigt, daß der Photokatalysator herkömmlicher Herstellungsart keine Erosionsbeständigkeit unter Regenerationsbedingungen hat und darüber hinaus eine geringere Aktivität aufweist.

#### Beispiel 3

Glas-Bläschen des Typs A 16/500 mit einer Schütt-dichte von 0,1 kg/l von der Firma 3M Deutschland

GmbH mit Bläschendurchmessern von unter 100 mm werden bei 130°C in einem trockenen Stickstoff-Strom fluidisiert, dem 5 g/m<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub> und 3 g/m<sup>3</sup> TiCl<sub>4</sub> beigemischt sind. Nach 10 min wird reiner Stickstoff zur Fluidisierung benutzt bei unveränderter Temperatur. Nach 2 min wird dem reinen Stickstoff Wasserdampf in einer Menge von 10 Vol.-% beigemischt. Nachdem der austretende Stickstoff chlorwasserstofffrei ist, wird die Wasserdampfzumischung gestoppt und dafür wieder 5 g/m<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub> und 3 mg/m<sup>3</sup> TiCl<sub>4</sub> beigemischt. Der Zyklus FeCl<sub>3</sub>/TiCl<sub>4</sub>-Beschichtung/Hydrolyse wird insgesamt 20 mal wiederholt. Danach wird mit der Behandlung fortgefahrene, jedoch mit 10 g/m<sup>3</sup> TiCl<sub>4</sub> ohne weitere Eisen(II)chloridbeimischung. Die TiCl<sub>4</sub>-Behandlung mit anschließender Hydrolyse wird 40 mal wiederholt. Schließlich wird dem Stickstoff in einer Menge von 1 g/m<sup>3</sup> eine 10%ige Palladiumacetatlösung als Aerosol beigemischt. Gleichzeitig wurde dabei das Fluidbett mit einem 200-Watt-Hochdruck-Quarz-Glas-UV-Strahler beleuchtet. Die Behandlung wurde abgebrochen, nachdem sich die Fluidbettfarbe von ursprünglich rot nach dunkelgraurot verfärbt hatte. Anschließend wurde im Stickstoffstrom, dem 10% Wasserdampf beigemischt waren, 20 min lang auf eine Temperatur von 500°C aufgeheizt und danach abkühlen lassen. Nach dieser Behandlung ist der Photokatalysator fertiggestellt.

Mittels eines mit 200 mg/m<sup>3</sup> Dibrombenzol, 200 mg/m<sup>3</sup> Toluol und 300 mg/m<sup>3</sup> Ammoniak kontaminierten Luftstroms von 20°C und 90% relativem Feuchtegehalt wurde der Photokatalysator beaufschlagt, und zwar so, daß die gesamten Photokatalysatorpartikel als Fluidbett vorlagen. Das Fluidbett wurde in einem Quarzglasrohr von 50 mm Außendurchmesser mit Siebbaden durchgeführt. Das Fluidbett wurde dabei von einer Seite des Quarzglasrohres mit einem 200-Watt-Niederdruckquarzglas-UV-Strahler beleuchtet.

Die Aufenthaltszeit der Luft am Fluidbett lag bei 2,5 sek. Das Fluidbettvolumen betrug ca. 1 l. Unter diesen Bedingungen erfolgt vollständiger Abbau der Kontaminanten. Nach 4 h Laufzeit läßt die Abbauleistung auf Grund der Ammoniumbromidabscheidung auf dem Katalysator nach. Der Versuch wurde unterbrochen und der Photokatalysator durch Erwärmung mit heißem Stickstoff auf 250°C regeneriert. Dabei wurde Stickstoff in einer Menge durch das Bett geblasen, daß der gesamte Photokatalysator im fluidisierten Zustand war. Der heiße ammoniumbromidbeladene Stickstoff wurde anschließend in einer Waschsäule gereinigt und wieder aufgeheizt rezykliert. Nachdem kein Bromid mehr ausgewaschen wurde, wurde die Regeneration abgebrochen und mit der Beladung fortgefahrene. Auch nach mehreren Beladungs- und Regenerationszyklen war kein Nachlassen der katalytischen Aktivität feststellbar.

#### Beispiel 4

Die entsprechend Beispiel 3 gewonnenen photokatalytisch aktiven Glasbläschen wurden unter Bestrahlung mit einer 200-Watt-Niederdruckquarzlampe in einem wasserfreien Luftstrom fluidisiert, dem 200 mg/m<sup>3</sup> Aluminiumtrisopropylat beigemischt waren. Die Behandlung der Glasbläschen wurde so lange fortgesetzt, bis keine Abscheidung von Aluminiumhydroxid mehr auf dem Katalysator erfolgte, d. h. bis alle photokatalytisch aktiven Stellen des Katalysators durch die inaktive Aluminiumhydroxidschicht abgedeckt waren.

Anschließend wurden 50 Volumenteile der so behandelten Glasbläschen mit 50 Volumenteilen einer flüssi-

gen Mischung, enthaltend 750 g Steinkohlenteerharzpech mit einem Einweichungspunkt von 160°C und 250 g Naphthalin unter Rühren miteinander vermischt. Dann wurde das flüssige Gemisch mit einer Temperatur von 180°C durch eine Düse von 0,6 mm Innendurchmesser in eine gerührte und auf 30°C gekühlte n-Hexanlösung gepreßt. Dabei bildeten sich in der n-Hexanlösung Sphären von ca. 0,5 mm Durchmesser. Nach 3stündigem Rühren der n-Hexan-Sphären-Suspension war der überwiegende Naphthalin-Anteil aus den Sphären in das n-Hexan diffundiert. Die erhaltenen erstarrten Sphären wurden aus dem n-Hexan herausgenommen und dann unter Sauerstoff langsam auf eine Temperatur von 300°C erwärmt (ca. 3°C bis 5°C/min Aufheizgeschwindigkeit). Bei der Temperatur von 300°C wurde 3 h belassen unter weiterer Zugabe von Sauerstoff. Danach wurde unter Stickstoff langsam (10°C/min) auf eine Endtemperatur von 850°C erwärmt und bei dieser Temperatur 1 h lang Wasserdampf über die Sphären geleitet zur Aktivierung des Pyrolysekohlenstoffs und zur Freilegung der oberflächlich positionierten Glasbläschen. Danach wurde abgekühlt und mit 10%iger Natronlauge gewaschen bei 50°C. Anschließend wurde mit verdünnter Schwefelsäure und danach Wasser neutral gewaschen und dann unter leichtem Rühren in eine wäßrige Lösung gegeben, enthaltend 1 g/l Palladiumacetat und 3 g/l Silbernitrat. Es wird 10 min in der Lösung durchbewegt und danach von der Lösung die Sphären abgetrennt gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen palladium- und silberchloridhaltige Aktivkohle wird schließlich noch unter Stickstoff auf 300°C erwärmt und bei dieser Temperatur noch 1/2 h belassen.

Der Photokatalysator ist nun fertiggestellt. Die photokatalytischen Bestandteile sind durch eine Aluminimumoxidsschicht von der Aktivkohle getrennt, um eine photooxidativen Abbau der Aktivkohle zu verhindern.

Der Photokatalysator wurde eingesetzt im Photokatalysator-Fluidbett, das durch Vibration einer silikonummibeschichteten Edelstahlplatte erzielt wurde. Das Fluidbett erstreckt sich dabei vertikal 30 mm zwischen der Edelstahlplatte und einer ebenen zu der Edelstahlplatte parallelen Quarzglasplatte. Die horizontalen Abmessungen des rechtwinklig angeordneten Photokatalysatorfluidbetts betragen 200 × 300 mm. Rohgaseingangsseite und reingasausgangsseitig auf den beiden Schmalseiten des Fluidbetts befinden sich Edelstahldrahtgewebe, um die Fluidbettpartikel zurückzuhalten und um gleichzeitig den Gasdurchgang in das und aus dem Fluidbett zu ermöglichen.

Das Fluidbett wird von oben mit einem zylindrischen Niederdruckquarzglas-UV-Strahler mit einer Leistung von 200 Watt bestrahlt. Das zu behandelnde Gas ist Luft mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 80% enthält 20 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>, 10 mg/m<sup>3</sup> CO, 10 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub>, 5 mg/m<sup>3</sup> NO, 5 mg/m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>O und 5 mg/m<sup>3</sup> Perchlorylen.

Die Gasmenge wird so reguliert, daß die Aufenthaltszeit des Gases im Photokatalysatorbett 5 sek beträgt. Die Temperatur des Rohgases liegt bei 20°C.

Unter diesen Bedingungen werden ca. 50% N<sub>2</sub>O, 90% CO und ca. 99% der übrigen Kontaminanten abgebaut. Phosgen oder elementares Chlor können in der Reinluft nicht nachgewiesen werden. Nach 10 Stunden Versuchszeit fällt der Umsatz allmählich ab und liegt nach 14 h bei 50% der Anfangswerte. Danach wird die Gasbehandlung abgebrochen und das Fluidphotokatalysatorbett mit deionisiertem Wasser gespült. Anschließend wird das Bett mit heißem Stickstoff im Fluidbettzustand auf 120°C aufgewärmt. Danach wird der Versuch mehr-

fach wiederholt. Es ergeben sich dabei keine wesentlichen Veränderungen gegenüber dem Anfangszustand.

## Beispiel 5

Photokatalytisch aktive Glas-Bläschen, die entsprechend Beispiel 3 hergestellt werden, werden in eine gerührte Lösung von 10 Teilen Thoriumtetracyclopentadienid in 400 Teilen Aceton unter Röhren gegeben. Nach 5 min Röhren wird filtriert und der Filterrückstand unter langsamem Durchbewegen getrocknet. Anschließend werden die Bläschen im CO<sub>2</sub>-freien Luftstrom fluidisiert und mit einem 200-Watt-UV-Niederdruckstrahler bestrahlt. Die Bestrahlung wird beendet, wenn die Abluft CO<sub>2</sub>-frei ist. Anschließend werden die Bläschen 1 h lang auf 500°C erwärmt und danach erneut mit Thoriumtetracyclopentadienid behandelt, filtriert, getrocknet und bestrahlt und wiederum kalziniert. Der Vorgang wird insgesamt 20mal wiederholt. Nach dem letzten Schritt werden die Glasbläschen in eine gerührte Lösung von 10 Teilen Palladium II-Acetylacetonat und 15 Teilen Thoriumtetracyclopentadienid in 400 Teilen Aceton unter Röhren gegeben und wie vorher weiterbehandelt. Danach ist der Photokatalysator fertiggestellt. Mittels eines mit 10 mg/m<sup>3</sup> Schwefelhexafluorid, 10 mg/m<sup>3</sup> Difluordibrommethan, 50 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub>, 20 mg/m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>O, 20 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>, 100 mg/m<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> und 2 g/m<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> sowie 15 g/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O enthaltenden Stickstoffstroms mit einer Temperatur von 28°C wurde der Photokatalysator beaufschlagt, und zwar in einer leicht modifizierten Apparatur, wie sie in Beispiel 3 beschrieben wurde. Durch Verlängern des Quarzglasrohres und Einschüttten einer größeren Menge Photokatalysator wurde erreicht, daß die Aufenthaltszeit des Gases in dem Photokatalysatorfluidbett auf 4,5 sek vergrößert wurde. Wegen der höheren Fluidbettschicht wurden zwei 200-Watt-UV-Strahler eingesetzt. Im übrigen wurde bezüglich der Versuchsdurchführung analog wie in Beispiel 3 verfahren. Folgende Abbaugrade wurden erzielt:

Schwefelhexafluorid	98%	40
Difluordibrommethan	98%	
NO <sub>2</sub>	100%	
N <sub>2</sub> O	60%	
SO <sub>2</sub>	100%	45
NH <sub>3</sub>	40%	
CS <sub>2</sub>	95%	

Als neue Kontaminante im Abgas erschien H<sub>2</sub>S in einer Konzentration von über 1 g/m<sup>3</sup> sowie Wasserstoff und nicht identifizierte organische Schwefelverbindungen. Nach einer Versuchsdauer von 6 h ließ die Katalysatorwirkung nach. Zur Regeneration wurde das Katalysatorfluidbett auf 500°C erwärmt durch Erwärmung mit heißem Stickstoffgas und elektrische Beheizung des Fluidbettes. Der die desorbierten Stoffe enthaltende Stickstoff wird abgekühlt durch Wasserwäsche und recycelt. In dem Waschwasser ist Elementarschwefel suspendiert. In gelöster Form wird in dem Waschwasser Ammonium, Bromid, Chlorid und Fluorid nachgewiesen. Die Regeneration wird abgebrochen, wenn im Waschwasser kein Elementarschwefel und/oder keine erhöhte Leitfähigkeit mehr festzustellen ist. Der regenerierte Fluidbettphotokatalytor zeigt die gleiche Aktivität wie der frische Photokatalysator.

Nach einer Reihe von Reaktions-/Regenerationszyklen kommt es zu einem Photokatalysatoraktivitätsver-

lust, der durch UV-Behandlung bei Zimmertemperatur in oxidierenden Gasphasen wie z. B. Luft vollständig beseitigt werden kann. Dabei werden die auf dem Katalysator verbliebenen schwefelorganischen Rückstände 5 zu Schwefelsäure, Kohlendioxid und Wasser umgesetzt.

## Patentansprüche

1. Photokatalysatoren zum Abbau organischer und/oder anorganischer Stoffe in gasförmigen und wässrigen Phasen, die mindestens eines der Kriterien

- Beständigkeit gegen saure und neutrale Elektrolyte,
- Beständigkeit gegen alkalische Elektrolyte,
- Beständigkeit gegen Naß-/Trockenwechselbeanspruchung,
- Strahlungsbeständigkeit gegen UV-Strahlen in oxidierenden Medien,
- Strahlungsbeständigkeit gegen UV-Strahlen in reduzierenden Medien,
- Beständigkeit gegen vielfache Erdbeschleunigung,
- Dunkelrotglutbeständigkeit,
- Temperaturwechselbeständigkeit

erfüllen.

2. Photokatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie kontinuierlich oder diskontinuierlich durch mindestens einen der Regenerationsschritte

- Elektrolytwäsche,
- Trocknung,
- Zentrifugation,
- thermische Desorption im Maximum bis zu 600°C

regeneriert werden.

3. Festbettphotokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie unbewegt sind und diskontinuierlich regeneriert werden.

4. Festbettphotokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie bewegt sind und kontinuierlich oder diskontinuierlich regeneriert werden.

5. Fluidbettphotokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie kontinuierlich oder diskontinuierlich regeneriert werden.

6. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese einfach oder mehrfach nach dem Sol-Gel-Verfahren aus der Flüssigphase oder nach dem Verfahren zur Abscheidung hydrolysefähiger Stoffe aus der Gas- oder Flüssigphase an hydroxygruppenhaltigen Oberflächen mit anschließender Hydrolyse der oberflächengebundenen Stoffe in der Gas- oder Flüssigphase als Gel abgeschieden werden und danach einer Kalzination unterworfen werden.

7. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese einfach oder mehrfach auf photokatalytisch aktiven Oberflächen oder durch Dotierung mit photokatalytisch aktiven Partikeln aktivierten Oberflächen durch photokatalytisch oxidative Abscheidung von Oxiden und/oder Hydroxiden von Elementen, die photokatalytisch aktive Oxide bilden und anschließendem Kalzinationsschritt hergestellt werden unter vorzugsweiser Verwendung von Carbonyl- und/oder organische Reste und/

oder Hydridwasserstoff und/oder Cyclopentadienid enthaltenden Elementverbindungen.

8. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zuunterst eine photokatalytisch inaktive Beschichtung enthält, die nach dem Sol-Gel-Verfahren aus der Flüssigphase oder nach dem Verfahren zur Abscheidung hydrolysefähiger Stoffe aus der Gas- oder Flüssigphase an hydroxylgruppenhaltigen Oberflächen mit anschließender Hydrolyse der oberlächengebundenen Stoffe in der Gas- oder Flüssigphase hergestellt ist und daß diese, gegebenenfalls gemeinsam mit darüber abgeschiedenen photokatalytisch aktiven Schichten einer Kalzination unterworfen wird, hergestellt wird. 5

9. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zuunterst eine photokatalytisch inaktive Beschichtung enthält, die einfach oder mehrfach auf photokatalytisch aktiven Oberflächen oder auf Oberflächen, die durch Dotierung mit photokatalytisch aktiven Partikeln behandelt sind durch photokatalytisch oxidative Abscheidung von Oxiden und/oder Hydroxiden von Elementen, die keine photokatalytisch aktiven Oxide bilden, abgeschieden wird und gegebenenfalls, auch gemeinsam mit darüber abgeschiedenen photokatalytisch aktiven Schichten, einer Kalzination unterworfen wird, hergestellt werden unter vorzugsweiser Verwendung von Silizium und/oder Aluminium enthaltenden organischen und/oder Hydrid enthaltenden Verbindungen. 10

10. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch inaktiven Schichten, die nach den Ansprüchen 8 und 9 darin enthalten sein können, vorzugsweise überwiegend aus Oxiden von Aluminium und/oder Silizium bestehen. 15

11. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß diese unter Verwendung eines oder mehrerer der flüchtigen und/oder in organischen Lösungsmitteln löslichen Halogenide, Oxyhalogenide und Alkoxide hergestellt werden. 20

12. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mehreren photokatalytisch aktiven Schichten besteht. 25

13. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mehreren Schichten besteht, von denen die darüberliegende(n) Schicht(en) kurzwelligere Photonen absorbieren als die darunterliegende(n) Schicht(en). 30

14. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der bezüglich des Lichtwellenlängsnabsorptionspektrums gleichförmig absorbierende Schichtanteil eine Schichtdicke von mindestens 500 nm hat. 35

15. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß diese auf einem durch eines oder mehrere der Verfahren Ätzen, mechanisches Aufrauhen oder Hochtemperaturoxidation aufgerauhten Untergrund aufgetragen wird. 40

16. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß diese auf einem mit Hydroxylgruppen dekorierten

Untergrund aufgetragen wird.

17. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß diese auf einer Primerbeschichtung aufgetragen wird, die Füllstoffe auf der Basis anorganische Fasern und/oder Schichtmineralen und/oder Glasbläschen und/oder Glasbläschen und/oder Pyrogene Kieselsäure und/oder Aktivkohlefasern enthält, die mit Bindemitteln auf Siliziumdioxid- und/oder Aluminiumoxid- und/oder Titandioxid- und/oder Zirkondioxid- und/oder Glasbasis gebunden ist. 45

18. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens an ihrer Oberfläche Edelmetalle und/oder Edelmetallverbindungen als Promotoren enthalten.

19. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie an ihrer Oberfläche Elektrolyte und/oder Halogenverbindungen als Promotoren enthalten. 50

20. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyte und/oder Halogenverbindungen als Promotoren kontinuierlich mit der Gasphase auf die photokatalytisch aktive Beschichtung aufgetragen werden in der Form von einzelnen oder mehreren der Verbindungen Ammoniak, Schwefeldioxid, Halogenwasserstoff, Nitrose Gase, Halogenorganische Verbindungen oder diskontinuierlich in der Form von einzelnen oder mehreren Verbindungen Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Schwefelorganischen Verbindungen, Phosphorwasserstoff, phosphororganischen Verbindungen, Halogenhaltigen Phosphor- oder Schwefelverbindungen. 55

21. Festbettphotokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 4 sowie 6 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Form von gespannten Drähten und/oder gespannten Drahtspiralen oder Drahtgestrickten oder Drahtgeweben oder Fasern oder Gittern oder offenporigen Schäumen oder Formköperschüttungen haben. 60

22. Fluidbettpotokatalysatoren nach Anspruch 1, 2 sowie 5 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidbettpotokatalysatorpartikel aus mit photokatalytisch aktiver Beschichtung versehenen oder zumindest photokatalytische Bestandteile enthaltenden Glasbläschen, Glasschaumpartikeln, Kohlenstoffpartikeln, Aktivkohlenpartikeln, Keramikschaumpartikeln, Kunststoffschaumpartikeln, vorzugsweise sphärischer Form, bestehen. 65

23. Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch wirksame Schicht direkt oder mittels einer photokatalytisch inaktiven Schicht mit einer metallischen und/oder keramischen und/oder gläsernen und/oder Metalloxid- und/oder Kohlenstoff- und/oder Kunststoffträgerstruktur verbunden ist. 70

24. Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch wirksame Schicht in dem Fall, daß sie mit Kohlenstoff und/oder Kohlenstoff verbunden ist, mit diesen Stoffen mittels einer photokatalytisch inaktiven Zwischenschicht aus aluminiumoxid- und/oder siliziumdioxidhaltigen und/oder aus schwerlöslichen Salzen bestehenden Zwischenschicht verbunden ist. 75

25. Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch

wirksamen Komponenten in der Form von mit photokatalytisch aktiven Schichten versehenen Partikeln und/oder einfachen photokatalytisch aktiven Partikeln im Volumen der Photokatalysatorträgerstruktur verteilt vorliegen. 5

26. Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch wirksamen Komponenten in dem Fall, daß sie im Volumen der Photokatalysatorträgerstruktur verteilt vorliegen aus blättchenförmigen und/oder faserförmigen und/oder bläschenförmigen Partikeln bestehen, die durch die Beschichtung der Blättchen und/oder Fasern und/oder Bläschen mit photokatalytisch aktiven Schichten entstanden sind. 10

27. Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Fall, daß die photokatalytisch aktiven Partikel im Volumen der Trägerstruktur eingebettet sind, die Trägerstruktur aus mindestens einem der Stoffe Aktivkohle, Adsorberharz, Zeolith, sorptionsaktivem Gel, Polystyrolschaum, Ionenaustauscherkarz, Kohlenstoff, Kunststoffschaum besteht. 15

28. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 3, 6 bis 21, 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß von den unbewegten Festbettphotokatalysatoren nach Anspruch 3 mindestens zwei im Wechsel betrieben werden, und daß die photokatalytisierte Reaktion und die Photokatalysatorbetrregeneration zeitlich nacheinander geschehen. 20

29. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1, 2, 4, 6 bis 21, 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der bewegte Festbettkatalysator nach Anspruch 4 als Rotor ausgeführt ist, und daß die Photokatalysereaktion und die Photokatalysatorregeneration in getrennten Segmenten und gleichzeitig geschieht. 25

30. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1, 2, 5 bis 20, 22 bis 27 und 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidisation des Festbettphotokatalysators nach Anspruch 5 entweder durch die zu reinigende Luft und/oder Vibration herbeigeführt wird. 30

31. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1, 2, 5 bis 20, 22 bis 27, 29 und 30, dadurch gekennzeichnet, daß von den diskontinuierlich regenerierten Fluidbettphotokatalysatoren mindestens zwei im Wechsel betrieben werden, und daß die photokatalytische Reaktion und die Photokatalysatorbetrregeneration zeitlich nacheinander geschehen. 35

32. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1, 2, 5 bis 20, 22 bis 27, 29 und 30, dadurch gekennzeichnet, daß bei den kontinuierlich regenerierten Fluidbettphotokatalysatoren die Photokatalysereaktion und die Photokatalysatorregeneration in getrennten Segmenten und gleichzeitig geschehen. 40

33. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Regeneration der Photokatalysatoren nach einem oder mehreren der Verfahren

- Elektrolytwäsche,
- Trocknung,
- Zentrifugation,
- Filtration,
- thermische Desorption,
- Kühlung

durchgeführt wird.

34. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß der photokatalytische Prozeß zum Abbau der im Waschwasser vorhandenen unerwünschten Kontaminanten verwendet wird, wobei die Kontamination sorptiv und/oder adhäsiv vom Photokatalysator aufgenommen werden und in der Gasphase photokatalytisch abgebaut werden. 5

35. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Wasserwäsche des Photokatalysators durch das Trocknungsgas vom Photokatalysator desorbieren Kontaminanten mit dem Trocknungsgas der photokatalytischen Gasphasenbehandlung zugeführt werden. 10

36. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß das kontaminierte Waschwasser mit dem Trocknungsgas gestrippt wird und dann der photokatalytischen Gasbehandlung zugeführt wird. 15

37. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl aus der Gasphase und aus dem Waschwasser gleichermaßen Kontaminanten durch photokatalytischen Abbau in der Gasphase entfernt werden. 20

38. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Photokatalysatoren zur Mineralisation der genannten organisch und anorganisch gebundenen Elemente in der Gegenwart sauerstoffhaltiger Oxidationsmittel zu den genannten Mineralisationsprodukten umgesetzt werden. 25

Wasserstoff zu Wasser  
Kohlenstoff zu Kohlendioxid  
Sauerstoff zu Wasser  
Schwefel zu Schwefelsäure/Sulfate  
Halogen zu Halogenwasserstoffe/Halogenide  
Stickstoff zu Salpetersäure/Nitrate/Stickstoff  
Phosphor zu Phosphorsäure/Phosphate  
Halbmetall zu Halbmetalloxide/-hydroxide  
Metall zu Metallocide/-hydroxide/Salze  
Schwermetalle zu Schwermetalloxide/-hydroxide/  
Schwermetallsalze

39. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Photokatalysatoren in der Gegenwart von Chlor und Brom enthaltenden organischen und/oder anorganischen Verbindungen die genannten Verbindungen

- Aliphaten
- Kohlenmonoxid
- Schwefeldioxid
- Stickstoffoxide
- Ozon
- beschleunigt abbauen.

40. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Photokatalysatoren zum Abbau von Stickstoffoxiden in der Gegenwart von Ammoniak und/oder anderen Reduktionsmitteln zu Stickstoff eingesetzt werden. 5

41. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Photokatalysatoren zum Abbau

von

Schwefelhexafluorid

Stickstoffoxiden

organische Fluorverbindungen

Schwefelsauerstoffverbindingen

5

in der Gegenwart von zweiwertigen Schwefelverbindingen in anorganischer und/oder organischer Bindung zu Elementarschwefel und/oder Stickstoff und/oder Wasser und/oder Fluorwasserstoff und/oder organischen Schwefelverbindungen eingesetzt werden.

42. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß bei den Umsetzungen am Photokatalysator die Gegenwart von Ammoniak und/oder ammoniakabspaltenden Stoffen zu einem beschleunigten Abbau führt.

43. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorregeneration durch Desorption mit Stickstoff bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C vorgenommen wird.

44. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 37 und 41 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorregeneration durch Desorption mit Stickstoff bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C vorgenommen wird und danach zur weiteren Regeneration der Photokatalysator einer Ultraviolettbestrahlung unter oxidierender Gasatmosphäre unterzogen wird.

30

45. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß die desorbierten Photokatalyseumsetzungsprodukte aus der thermischen Photokatalysatorregeneration durch Wasserwäschung ausgewaschen werden und das Desorptionsgas recycelt wird und das Waschwasser ggf. nach Aufarbeitung der abgetrennten Photokatalyseumsetzungsprodukte ebenfalls einer Wiederverwendung zugeführt wird.

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**